

17. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

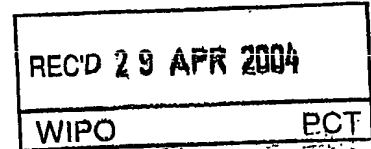
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 3月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-074563
[ST. 10/C]: [JP2003-074563]

出 願 人
Applicant(s): 日本ゼオン株式会社

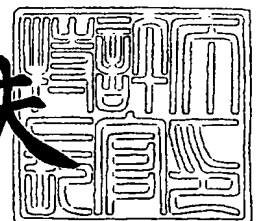


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-350

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01G 9/058

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 山川 雅裕

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内

 【氏名】 森 英和

【特許出願人】

 【識別番号】 000229117

 【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

 【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033684

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物、およびその利用

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位(a) 50～98モル%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位(b) 1～30モル%、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位(c) 0.1～10モル%を有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

【請求項2】 バインダーポリマーがさらに、エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位(d) 1～10モル%を有するものである請求項1記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

【請求項3】 請求項1または2に記載のバインダー組成物と、炭素質材料とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー。

【請求項4】 一般式(1) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位(a) 50～98モル%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位(b) 1～30モル%、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位(c) 0.1～10モル%を有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーと炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してある電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項5】 バインダーポリマーがさらに、エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位(d) 1～10モル%を有するものである請求項4記載の電気二重層キャパシタ用電極。

【請求項6】 請求項4または5に記載の電極を有する電気二重層キャパシ

タ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物、該バインダーを用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタ、特にコイン型形状のものは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。一方、電気自動車用電源等の大容量を必要とする用途に対しても、高出力密度を特徴とする電気二重層キャパシタの利用が注目されている。

【0 0 0 3】

電気二重層キャパシタの電極材料としては、主として活性炭などの炭素質材料が用いられるが、集電体に炭素質材料を保持させるために、炭素質材料とバインダーポリマー（以下、単にバインダーということがある。）とを混合して用いるのが通常である。従来の電気二重層キャパシタ電極用バインダーには、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）が用いられてきた。また、集電体表面にバインダーを含む炭素質材料を結着させる方法として、バインダーの溶液、またはラテックスに炭素質材料を混合分散してスラリー（均一な塗料状）とし、集電体上に塗工、乾燥する方法が採られてきた。

【0 0 0 4】

しかし、バインダーとしてP T F Eを使用した場合、使用量が少ないと集電体との結着性が十分ではなく、使用量が多いと電極の内部抵抗が高くなるという問題があった。

【0 0 0 5】

上記の問題点に対し、エラストマーをバインダーとして用いることにより、少量使用で柔軟性があり、結着力に優れた電極を提供する試みがされている。例えば、特定組成のスチレンーブタジエン系重合体をバインダーとして用いる方法（

特許文献1参照)や、スチレンーブタジエン系重合体とセルロース系ポリマーの混合物をバインダーとして用いる方法(特許文献2、3参照)が提案されている。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-162794号公報

【特許文献2】

特開2000-208368号公報

【特許文献3】

特開2001-307965号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらのバインダーは耐熱性が劣るという問題があった。すなわち電極材料として用いる活性炭は比表面積が大きいため、水分を吸着しやすい。そのため集電体上に塗工したスラリーを高温で乾燥して水分を除去する必要があるが、スチレンーブタジエン系重合体をバインダーとして用いると、高温乾燥により柔軟性を失い、集電体から剥離したり、電気化学的安定性が低下するといった問題があった。

【0008】

そこで本発明の目的は、結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電極を提供することである。また本発明の他の目的は、高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、特定組成のアクリル系共重合体を含有し、特定範囲のガラス転移温度を有するバインダーは、結着性、柔軟性および耐熱性に優れることを見出した。また、該バインダーを用いて製造した電極を有する電気二重層キャパシタは、高容量で電気化学的に安定であること

を見出し、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】

かくして本発明によれば、一般式 (1) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数 2～18 のアルキル基または炭素数 3～18 のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位 (a) 50～98 モル%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位 (b) 1～30 モル%、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位 (c) 0.1～10 モル%を有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物が提供される。

また本発明によれば、上記のバインダー組成物と、炭素質材料とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリーが提供される。

【0011】

さらに本発明によれば、一般式 (1) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数 2～18 のアルキル基または炭素数 3～18 のシクロアルキル基を表す。) で表される化合物由来の単量体単位 (a) 50～98 モル%、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位 (b) 1～30 モル%、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位 (c) 0.1～10 モル%を有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーポリマーと炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してある電気二重層キャパシタ用電極、および該電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

1) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

本発明の電気二重層キャパシタ用バインダー組成物は、一般式 (1) : $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ (式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数 2～18 のアルキル基または炭素数 3～18 のシクロアルキル基を表す。) で

表される化合物由来の単量体単位 (a)、 α , β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位 (b)、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位 (c) を有するバインダーポリマーが、水に分散されてなるものである。

【0013】

本発明に用いるバインダーポリマーの、前記一般式 (1) で表される化合物由来の単量体単位 (a) の含有量は、ポリマーの全量に対して 50～98 モル%、好ましくは 60～90 モル% である。一般式 (1) で表される化合物由来の単量体単位の含有量が少なすぎると電極層の結着性および電極の柔軟性が低下する場合がある。

【0014】

一般式 (1) において、 R^1 は水素原子またはアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は、通常 1～10、好ましくは 1～3、より好ましくは 1 である。

R^2 は、炭素数 2～18 のアルキル基または炭素数 3～18 のシクロアルキル基を表す。中でもアルキル基が好ましく、その炭素数は、より好ましくは 3～16、特に好ましくは 4～12 である。

【0015】

一般式 (1) で表される化合物としては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 *t*-ブチル、アクリル酸 *n*-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸 *n*-ヘキシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *t*-ブチル、メタクリル酸 *n*-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸 *n*-ヘキシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリルなどのメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸イソボルニルなどのアクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸シクロヘキシルな

どのメタクリル酸シクロアルキルエステル；が挙げられる。中でも、アクリル酸 n -ブチルやアクリル酸 2-エチルヘキシルが特に好ましい。

これら一般式 (1) で表される化合物は、単独で用いてもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

【0016】

バインダーポリマーの、 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位 (b) の含有量は、ポリマーの全量に対して 1~30 モル%、好ましくは 3~25 モル%、より好ましくは 5~22 モル%である。単量体単位 (b) の含有量が多すぎると電極の柔軟性が劣り、また、耐熱性が低下する傾向がある。 α 、 β -エチレン性不飽和ニトリル化合物としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを挙げることができる。

【0017】

多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位 (c) の含有量は、ポリマーの全量に対して 0.1~10 モル%、好ましくは 0.2~7 モル%、より好ましくは 0.5~5 モル%である。単量体単位 (c) の含有量がこの範囲であると、耐電解液性の高いポリマーとすることができる。

【0018】

多官能エチレン性カルボン酸エステルの例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル類；ジエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールアクリレート、1,4-ブタンジオールアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールアクリレート、1,9-ノナンジオールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートなどのジアクリル酸エステル類；トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリル酸エステル類；などが挙げられる。

【0019】

本発明に用いるバインダーポリマーは、上記の単量体単位 (a)、(b) および (c) 以外に、エチレン性不飽和カルボン酸由来の単量体単位 (d) を有していてもよい。単量体単位 (d) の含有量は、ポリマーの全量に対して好ましくは 1~10 モル%、より好ましくは 2~7 モル%である。単量体単位 (d) の含有量がこの範囲であると、電極層の集電体への結着性を向上させることができる。

【0020】

エチレン性不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸や、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和ジカルボン酸が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。

【0021】

本発明に用いるバインダーポリマーは、ブタジエンやイソプレンなどの共役ジエン由来の単量体単位を実質的に有さないことが好ましい。共役ジエン由来の単量体単位を有するポリマーは、分子鎖に二重結合を有するため、これに起因して架橋が進行し、または酸化劣化が生じるために加熱乾燥後の電極層の結着性が低下する場合がある。

【0022】

本発明に用いるバインダーポリマーは、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の共重合可能な単量体由来の単量体単位を含有していてもよい。上記共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの1-オレフィン；アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノエチルなどのアルキル基に置換基を有するアクリル酸エステル；メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート、メタクリル酸ベンジルなどのアルキル基に置換基を有するメタクリル酸エステル；クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、ク

ロトン酸 2-エチルヘキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジ-2-エチルヘキシルなどのマレイン酸ジエステル；フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル；イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル；無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；スチレン、 α -メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物；が挙げられる。

これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体単位の含有量の合計はポリマーの全量に対し15モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0023】

バインダーポリマーのガラス転移温度 (T_g) は、 $-80 \sim 0^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-60 \sim -5^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $-50 \sim -10^\circ\text{C}$ である。 T_g が高すぎると、電極の柔軟性、結着性が低下し、電極層の集電体からの剥離が起きやすくなる。また、 T_g が低すぎるとキャパシタの放電容量の低下を招く場合がある。

【0024】

バインダーポリマーの粒子径は、通常 $50 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $70 \sim 800 \text{ nm}$ 、より好ましくは $100 \sim 500 \text{ nm}$ である。粒子径が大きすぎるとバインダーとして必要な量が多くなりすぎ、電極の内部抵抗が増加するおそれがある。逆に、粒子径が小さすぎると炭素質材料の表面を覆い隠して反応を阻害する場合がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

【0025】

バインダーポリマーの製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法または溶液重合法などの公知の重合法により前記の各単量体を重合して得ることができる。中でも、乳化重合法で製造することが、ポリマーの粒子径の制御が容易であるので好ましい。

【0026】

本発明のバインダー組成物は、上記のバインダーポリマーが水に分散されてなるものである。ポリマーを水に分散させる方法は特に限定されない。例えば、スプレードライ法や微粉碎により微粒子状としたポリマーを常法に従い水と混合分散させればよい。また、上記の乳化重合法によりバインダーポリマーを水分散体として得た場合は、必要に応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整し、ポリマーを単離せずにそのまま本発明のバインダー組成物として用いることができる。水に分散されたバインダーポリマーの水中での濃度（固形分量）は、通常20～70重量%である。

【0027】

2) 電気二重層キャパシタ電極用スラリー

本発明の電気二重層キャパシタ電極用スラリーは、本発明のバインダー組成物と、炭素質材料とを含有し、必要に応じて増粘剤が含まれる。本発明の電極用スラリーにおいて、炭素質材料は、電極活物質および導電性付与材として作用する。

【0028】

電極活物質として作用する炭素質材料は、活性炭、ポリアセン等からなり、かつ比表面積が $200 \sim 3500 \text{ m}^2/\text{g}$ である粉末状のものが好ましい。また、カーボンファイバ、カーボンウスカ、グラファイト等の繊維、又は粉末も比表面積が上記の範囲内であれば電極活物質として使用することができる。活性炭としてはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等を使用することができる。活物質の粒子径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、容量密度も高くできるので好ましい。

【0029】

導電性付与材として作用する炭素質材料は、アセチレンブラック、ケチエンブラック、カーボンブラック等が挙げられ、上記電極活物質と混合して使用する。導電性付与材を併用することにより、前記活物質同士の電氣的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。

【0030】

本発明のスラリーにおけるバインダーポリマーの量は、炭素質材料100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。バインダーポリマー量が少なすぎると電極から炭素質材料が脱落しやすくなり、逆に多すぎると炭素質材料がバインダーに覆い隠されて電極の内部抵抗が増大するおそれがある。

【0031】

本発明のスラリーにおける増粘剤は、電極用スラリーの塗工性を向上させたり、流動性を付与する目的で用いられる。増粘剤の種類は特に限定されないが、水溶性のポリマーが好ましい。

【0032】

水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩、ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウムなどのポリ(メタ)アクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコールの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デンプンなどが挙げられる。これらの水溶性ポリマーの使用量は、炭素質材料に対して0.5～5重量部、好ましくは1～3重量部である。

【0033】

本発明の電極用スラリーは、本発明のバインダー組成物と、炭素質材料と、必要に応じて増粘剤とを混合機を用いて混合して製造できる。炭素質材料は、導電性付与材を予め増粘剤と混合して微粒子状に分散させた後、活物質と混合して使用することが好ましい。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。

【0034】

3) 電気二重層キャパシタ用電極

本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、前記のバインダーポリマーと炭素質材料とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。

【0035】

集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001～0.5mm程度のシート状のものをを用いる。

【0036】

本発明の電極は、集電体に、本発明の電極用スラリーを塗布し、乾燥することにより製造することができる。電極用スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバーロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。塗布するスラリー量も特に制限されないが、液状媒体を乾燥して除去した後に形成される、炭素質材料、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005～5mm、好ましくは0.01～2mmになる量が一般的である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常150～250℃である。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

【0037】

4) 電気二重層キャパシタ

本発明の電気二重層キャパシタは、上記の電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

【0038】

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔質膜など公知のものをを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質あるいはゲル電解質を用いてもよい。

【0039】

電解液は、特に限定されないが、非水電解液が好ましく、耐電圧が高い有機溶媒系の電解液が特に好ましい。

電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムヘキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。

【0040】

これらの電解質を溶解させる溶媒（電解液溶媒）も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリルなどが挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。

【0041】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り重量基準である。

実施例および比較例中の試験および評価は以下の方法で行った。

【0042】

(1) バインダーポリマーの組成比

バインダーポリマーの各単量体単位含有量（組成比）は、 ^1H および ^{13}C -NMR測定により求めた。

(2) バインダーポリマーの粒子径

バインダーポリマーの粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。

(3) ガラス転移温度 (T_g)

バインダーポリマーのT_gは、示差走査型熱量計 (DSC) により、10℃/分で昇温して測定した。

【0043】

(4) バインダーポリマーの電解液膨潤倍率

バインダー組成物を約0.1mm厚のポリマー膜ができるようにガラス板に塗布した後、室温で24時間風乾し、さらに120℃で2時間真空乾燥してキャストフィルムを作製する。このキャストフィルムを約2cm角に切り取って重量を測定した後、温度70℃の電解液中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオルペーパーで拭きとってすぐに重量を測定し、(浸漬後重量) / (浸漬前重量) の値を電解液膨潤倍率とした。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。電解液膨潤倍率が小さいほど、バインダーポリマーの耐電解液性が高いことを示す。

【0044】

(5) サイクリック・ボルタンメトリー (CV値)

アセチレンブラックとバインダー組成物とをアセチレンブラック：バインダーポリマー＝100：40（固形分重量比）となるように混合し、均一なスラリーとする。得られるスラリーをアルミニウム箔に塗布し、80℃で30分間送風式乾燥機で乾燥した後、さらに150℃で20時間真空乾燥し、これを作用電極とする。対極および参照極にはリチウム金属箔を用い、上記(4)で用いたものと同じ電解液を用いてサイクリック・ボルタンメトリーを測定した。測定器はポテンショスタット (HA-301：北斗電工社製) および簡易型関数発生器 (HB-111：北斗電工社製) を用いた。スイープ条件は60℃で開始電位3V、折り返し電位5V、スイープ速度5mV/s、三角波スイープで連続3回繰り返しの測定を行い、3回目の4.6Vでの単位面積当たりの電流値 (CV値、単位は

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$) を測定した。CV 値が小さいほど、バインダーポリマーが電気化学的に安定であることを示す。

【0045】

(6) ピール強度

電極を幅 2.5 cm × 長さ 10 cm の矩形に切り、電極表面にセロハンテープを貼り付け、電極を固定し、テープを 50 mm/分の速度で 180° 方向に剥離したときの強度 (N/cm) を 10 回測定し、その平均値を求めた。この値が大きいほど結着強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

【0046】

(7) 電気二重層キャパシタの放電容量

電気二重層キャパシタを 70℃ の恒温槽中で、4 mA で 2.5 V まで充電し、充電状態を 2 時間保持した後、1 mA 定電流で 0 V まで放電し初期の放電容量を測定した。さらに同条件で再充電し、充電された状態で 100 時間保持した後、1 mA 定電流で放電し放電容量を測定した。単位は mWh/g (電極活物質あたり) である。

【0047】

実施例 1

攪拌機付き反応容器に、表 1 に示す組成の単量体混合物 100 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1.5 部、イオン交換水 250 部および過硫酸カリウム 1.5 部を仕込み、十分攪拌した後、80℃ で 5 時間重合し、固形分量が約 30% のラテックスを得た。重合転化率は 95% 以上であった。このラテックスを減圧濃縮し、固形分量が 40% のラテックスとしてバインダー組成物を得た。このバインダー組成物を用いて、バインダーポリマーの組成比、粒子径、ガラス転移温度、電解液膨潤倍率およびサイクリック・ボルタンメトリーを測定した結果を表 2 に示す。

【0048】

次いでこのバインダー組成物を固形分で 5 部、電極活物質として比表面積 1500 m^2/g 、平均粒径 10 μm の高純度活性炭粉末を 100 部、導電性付与材としてアセチレンブラックを 4 部、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース (

セロゲン 7A：第一工業製薬社製）を 2 部仕込み、全固形分の濃度が 43% となるように水を加え、プラネタリーミキサーを用いて 60 分間混合した。その後、固形分濃度が 41% になるように水で希釈してさらに 10 分間混合し、電極用スラリーを得た。このスラリーを厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ のアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、 80°C で 30 分送風乾燥機で乾燥した後、 250°C で 72 時間、真空乾燥を行った。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い厚さ $80\text{ }\mu\text{m}$ 、密度 0.6 g/cm^3 の電極を得た。この電極を用いてピール強度を測定した結果を表 2 に示す。

【0049】

上記により製造した電極を直径 15 mm の円形に切り抜き、直径 18 mm 、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の円形ポリプロピレン製多孔膜からなるセパレータを介在させて、2 枚の電極を挟み配置した。これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器（直径 20 mm 、高さ 1.8 mm 、ステンレス鋼厚さ 0.25 mm ）中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ 0.2 mm のステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径 20 mm 、厚さ約 2 mm のコイン型電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに 1 モル／リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。こうして得た電気二重層キャパシタについて、放電容量を測定した結果を表 2 に示す。

【0050】

実施例 2～4、比較例 1～4

単量体混合物として表 1 に示す組成のものを用いた他は実施例 1 と同様にしてバインダー組成物、電極用スラリー、電極および電気二重層キャパシタを製造し、各特性を測定した。結果を表 2 に示す。

【0051】

【表 1】

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
単量体混合物組成(重量部)									
(a) 成分	アクリル酸n-ブチル		86		20				35
	アクリル酸2-エチルヘキシル	89		89	65			82	58
	メタクリル酸ポリエチレングリコール			3					
(b) 成分	アクリロニトリル	7		5	10		12	16	7
	メタクリロニトリル		12						
(c) 成分	ジエチレングリコールジメタクリレート		2	3	2		3	2	
	テトラエチレングリコールジメタクリレート	4							
(d) 成分	メタクリル酸				3				
	イタコン酸					5			
その他の成分	アクリル酸メチル						20		
	メタクリル酸メチル					10	65		
	スチレン					46			
	ブタジエン					39			

【0052】

【表 2】

		実施例				比較例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
バインダーポリマーの単量体単位含有量(モル%)									
(a) 成分	アクリル酸n-ブチル		78		21				38
	アクリル酸2-エチルヘキシル	77		81	48			59	44
(b) 成分	アクリロニトリル	21		16	25		20	40	18
	メタクリロニトリル		21						
(c) 成分	ジエチレングリコールジメタクリレート		1	2	1		1	1	
	テトラエチレングリコールジメタクリレート	2							
(d) 成分	メタクリル酸				5				
	イタコン酸					3			
その他の成分	アクリル酸メチル						21		
	メタクリル酸メチル					8	58		
	メタクリル酸ポリエチレングリコール			1					
	スチレン					34			
	ブタジエン					55			
バインダーポリマーの特性									
	平均粒子径(nm)	180	200	150	130	160	130	170	180
	ガラス転移温度(°C)	-45	-30	-50	-35	-10	80	-35	-45
	電解液膨潤倍率	1.3	1.3	1.2	1.4	1.2	1.6	1.5	1.9
	CV値($\mu A/cm^2$)	72	75	72	86	265	80	72	77
電極の特性									
	ピール強度(N/cm)	0.15	0.15	0.16	0.18	0.05	0.02	0.06	0.10
キャパシタの特性									
	初期放電容量(mWh/g)	17.6	17.2	17.8	17.8	16.6	16.9	16.2	15.5
	70°C×100hr後の放電容量(mWh/g)	16.4	16.3	16.5	16.1	12.6	10.2	13.4	11.5

【0053】

表2から明らかなように、本発明のバインダー組成物にかかるバインダーポリマーは電気的安定性が高く、また該バインダー組成物を用いて製造した電極は高温で乾燥しても高い結着強度を示した。さらに該電極を用いて製造した電気二重層キャパシタは初期放電容量が大きく、かつ高温で長時間保持しても容量低下が少なかった。

一方、スチレン-ブタジエン系重合体は電気的安定性が低く、かつ高温乾燥により柔軟性を失うため、該重合体をバインダーポリマーとして作成した電極は結着強度が低かった(比較例1)。また、アクリル酸メチル単位とメタクリル酸メ

チル単位を主成分とするバインダーポリマーおよびアクリロニトリル単位の含有量が多すぎるバインダーポリマーはいずれも柔軟性が低いため、これらを用いて作成した電極も結着強度が低い（比較例 2, 3）。さらに、多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位を含有しないバインダーポリマーは電解液により膨潤するため結着力が低下し、キャパシタの初期容量が低下した（比較例 4）。そして、これらの電極を用いて製造した電気二重層キャパシタは、高温で長時間保持した場合の容量低下が大きいものであった。

【0054】

【発明の効果】

以上に説明したように、本発明によれば、結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電極、並びに高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結着性が良好で、耐熱性に優れるバインダーを含有する新規な電気二重層キャパシタ用バインダー組成物、および該バインダーを有してなる電極、並びに高容量で電気化学的に安定な電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 一般式(1)： $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{COOR}^2$ （式中、 R^1 は水素原子またはアルキル基を、 R^2 は炭素数2～18のアルキル基または炭素数3～18のシクロアルキル基を表す。）で表される化合物由来の単量体単位(a) 50～98モル%、 α ， β -エチレン性不飽和ニトリル化合物由来の単量体単位(b) 1～30モル%、および多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単量体単位(c) 0.1～10モル%を有し、ガラス転移温度が -80°C ～ 0°C であるバインダーが、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物を使用する。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-074563
受付番号	50300444054
書類名	特許願
担当官	第七担当上席 0096
作成日	平成15年 3月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 3月18日

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 7 4 5 6 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 9 1 1 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

氏 名

日本ゼオン株式会社